

# Best Available Copy

24 DEC 26 09:27:08

U.S. Patent & Trademark Office

P0006

58-163190

Sept. 27, 1983 U.S. 1 of 1  
METAL OXIDE HYDROGEN CELL STRUCTURE

INVENTOR: MOTOT KANDA, et al. (1)  
ASSIGNEE: TOKYO SHIBAURA DENKI KK  
APPL. NO.: 57-44504  
DATE FILED: Mar. 23, 1982  
PATENT ABSTRACTS OF JAPAN  
ABS GRP NO: C21B  
ABS VOL NO: Vol. 7, No. 28C  
ABS PUB DATE: Dec. 22, 1983  
TNT CL: H01M 12/08

## ABSTRACT

PURPOSE: To cool a hydrogen absorbing metal container with charging current while to heat with discharge current, by connecting Peltier element and metal  
24 DEC 26 09:27:08 U.S. Patent & Trademark Office P0007

58-163190

Sept. 27, 1983 U.S. 1 of 1  
METAL OXIDE HYDROGEN CELL STRUCTURE

oxide multidiol hydrogen cell in series electrically.

CONSTITUTION: It is comprised of at least one of metal oxide multidiol hydrogen cell 51, approx. 85, container 2 for containing a hydrogen absorbing metal, pipe line 3 for feeding hydrogen gas between said container and said cell and Peltier element 4 provided on said container having heat generating/absorbing function, where said Peltier element 4 and said cell 51, approx. 85 are connected in series electrically. Upon inversion of current, the function of Peltier element 4 will be inverted thereby heating/cooling can be performed by only one element to facilitate the heating. Since the heating/cooling capacity is approximately proportional to the magnitude of current, it will match with charge/discharge rate to match the timing.

24 DEC 26 09:27:08

U.S. Patent & Trademark Office

P0008

547～347

Public opening #

19 日本国特許庁 (JP)  
12 公開特許公報 (A)

5L Int. Cl.  
H 01 M 12/08

識別記号

序内整理番号  
7268-511

特許出願公開

SHO

昭58-163190

(5)

9/27/83

公開 昭和58年(1983)9月27日

発明の数 1  
審査請求 未請求 → 準本 年1.3F

(全 5 頁)

March 23, 1982

54 金属酸化物・水素電池の構成体

24特

願 SHO

24出

願 昭57-44504

24發明者

神田基

川崎市幸区小向東芝町1 東京芝  
浦電気株式会社総合研究所内

72発明者 仁木博一

川崎市幸区小向東芝町1 東京芝

Application #

浦電気株式会社総合研究所内

Application date

東京芝浦電気株式会社

川崎市幸区堀川町72番地

在代理人 弁理士 則近憲佑 外1名

17  
March, 1989 request of  
judgement

Abandoned June 25, 1990

明細書

1. 発明の名稱

金属酸化物・水素電池の構成体

2. 発明請求の範囲

少なくとも1以上の金属酸化物・水素電池と、  
水素吸収金属用の容器と、  
前記容器と前記金属酸化物・水素電池との間の  
水素ガスを輸送するパイプラインと、

前記容器に設けられ、発熱及び吸熱作用を有する  
ペルチニ素子とを具備し、かつ前記ペルチニ素子と前記金属酸化物・水素電池を電気的に直列接続した事を特徴とする金属酸化物・水素電池の構成体。

3. 発明の詳細な説明

(発明の著する技術分野)

本発明は、金属酸化物を正極活性物質とし、水素を負極活性物質とする、いわゆる充放電可能な金属酸化物・水素電池(構成電池)の構成体に関する、(発明技術とその問題点)

金属酸化物を正極活性物質とし、水素を負極活性

物とする構成電池には、例えばニッケル・水素( $Ni(OH) \cdot H_2$ )電池、銀・水素( $AgO \cdot H_2$ )電池などがある。これらの電池は寿命が長く、出力電流も極めて大きく、かつ基本的には経済なので、一部の特殊用途ではあるが、従来のニッケル・カドミウム( $Ni(OH) \cdot Cd$ )蓄電池にからつてされはじめている。しかしこれらの電池では、水素を活性物質としているため、電池容器を完全密閉する必要があり、しかも電池の放電特性を良好にするために高圧の水素を使用するので容器は耐圧性( $\sim 50\text{kg}/\text{cm}^2$ )のものになっている。このため電池容器はかなり重くなり、これらを複数接続した構成体を得る場合には、電池の容器に比較し、極めて大きな容積と重量を占めることになる。いわば高性能ではあるが重くて危険な電池となっていた。

これをさけるために、最近では水素吸収金属がこの電池に使用されるようになってきた。すなわち、水素をこの水素吸収金属に保持させ、電池の放電時に必要な水素をこれからとり出して供給し、過剰充電時に発生する水素をこれに再び保持させ

るものである。この上記を方法によって、電池内の水素圧力をほぼ一定にしかもかなり低い状、例えば常温で 1.0 kg/cm<sup>2</sup> 附近(この時は使用する水素吸収金属性の種類、温度等により変化する)以下に下ることが可能となつた。このため、電池容器の重さや、電池としての安全性の問題も大幅に改善された。

この場合、水素吸収金属性は電池容器の空間部か、または電池とは別の容器の中に入收する形式が考えられる。複数の電池を多数接続して全体として大きな電池ないしは大きな浮遊の電池を得ようとする際には、電池とは別に 1 つの容器に水素吸収金属性を取付し、この容器から各電池に水素ガス輸送のためのパイプラインを形成し、これら全体を電池電源とすることが考えられる。

水素吸収金属性を使用しを場合には、上述したように大きな利点を生じる反面、別の問題が出てきた。すなわち、大きな導流で充放電を行なうことが困難になつたのである。つまり、高圧で放電する際には水素圧の低下をひきおこして放電特性が

3)

このとき発生する熱で水素吸収金属性の温度が上昇し、平衡水素圧が上昇して結果的に電池容器に耐圧性がないと爆発の原因になつてしまつた。

この欠点に対して、従来は何も特別な構造にしないでそのまま使用したり、別の電源で水素吸収金属性の容器を冷却したり加熱していた。後者の場合には、別の電源が必要ということの他に冷却器や加熱器が必要になるなど煩雑になり、しかし冷却と加熱のタイミングと速度を正確にとらえることが出来ず運用上も問題があつた。

#### (考明の目的)

本考明は、上記の欠点を除いた比較的小形の金属性化物・水素電池の構成体を提供するものである。すなわち、水素吸収金属性の冷却、加熱が容易でしかもそのタイミングと速度を正確にとらえて、水素圧をかなり一定に保つことにより高圧の充放電においても水素圧力が大きく変化せずに良好な電池特性を示し、かつ低い耐圧性の容器でも十分に使用できるような金属性化物・水素電池の構成体を提供すること目的とする。

5)

機くなり、それを高圧で充電する場合に水素の圧力が上昇して、やはり耐圧性の容器が必要となるということである。この二つの現象は、水素吸収金属性における水素の放出を上昇速度が特別を工夫しては避いためである。

今、水素吸収金属性を M とし、水素を吸収した状態を  $MH_2$  で表わすと、水素との反応は平衡反応であり次式であらわされる。



$\Delta H$  は反応熱で一般に大きな負の値をとるので、(1) 式の反応においては大きな発熱を伴なう。電池の放電に際しては、(2) 式の反応を進めることによって電池反応に必要な水素を供給しなければならない。この際は吸熱反応なので、水素の放出によって水素吸収金属性の温度が低下し、よってその平衡水素圧が低下し、ますます電池へ供給される水素圧が少くなり、結果的に電池の放電特性が悪化するのである。電池の充電に際しては、逆に(1) 式の反応を進めて水素を吸収する必要があるが、

4)

本考明は少なくとも 1 以上の金属性化物・水素電池と、水素吸収金属性収納用の容器と、

前記容器と前記金属性化物・水素電池との間の水素ガスを輸送するパイプラインと、

前記容器に設けられ、発熱及び吸熱作用を有するベルチエネル子とを具備し、かつ前記ベルチエネル子と前記金属性化物・水素電池を電気的に直列接続して電池充電時には水素吸収金属性容器を充電々流で冷却し、放電時には放電々流で加熱しようとするものである。

#### (考明の効果)

なお本考明において用いるベルチエネル子は、電流が反転すればその作用も反転するので、1 つのネル子で容易に冷却、加熱の作用を兼せらうえ、取扱が簡めて容易である。しかもこの場合、冷却および加熱の能力は電流の大きさにほぼ比例するので、結果充電および放電の速度に一致し、またタイミングも当然合致するので極めて好都合であるといえる。しかも、前記ベルチエネル子の設計方法を適当にえらべば、既いは IE (1~1.2 V 位) で

作動するため、電池(1)に直列に入っても電池1個分の電圧並下で作動させることができる。したがって、もし必要なならばその分の電池数(すなはち1個)を串列に入れてやることで、ベルチエ素子の電圧並下をまかせることができる。

ただし、この場合、電池数がふもとばそれだけ冷却および加熱に必要な能力(ワット数)も増加するので、負荷の大きさや、電池の容量(すなはち必要な水素吸収金属量と吸収放出すべき水素の量)、充電時間によって、最適な熱素子のワット数や、1個の水素吸収金属収納用の容器に対する組成池の数を選択する必要がある。

#### (説明の実験例)

次に実験例によって本発明を説明する。今、ニッケル酸化物(NiOOH)を正極とする6Vの金属酸化物・水素電池を組立てた場合を例にとって、

NiOOH・H<sub>2</sub>電池は1個あたり1.25Vの電圧を有するので、基本的には5個の電池を必要とする。

第1回は、5個のNiOOH・H<sub>2</sub>電池(B1～B5)と、水素吸収金属を収納する1個の容器(1)からなる実

(17)

実験例として8ミルのKOH溶液を使用して電池を組立てた電池容量は5Ahである。

水素吸収金属としては、LaNi<sub>5</sub>を使用した。その粒度は0.1～0.3mmとした。LaNi<sub>5</sub>は1gあたり約0.3Ahの水素(常圧で0.15gの水素)を吸収するので、5Ahの電池5個では33gでよいがここでは約120gとした。これを水素によってちらかじめ活性化し、水素を放出しそれと収納容器(1)に入れた。収納容器(1)へのベルチエ素子(4)の設置状況を第2図に示す。容器(1)のサイズは直径2cm、高さ8cmで、材質は1mm厚のステンレスである。ベルチエ素子(4)は厚さ1mm高さ7mmのリング状の単位素子3個が容器(1)をとりかこんでいる。そして3個の単位素子は互いに並列に接続されている。単位素子の構造は基本的に第3図に示すようにD形およびE形のBi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>を構成材料にし、それらを交互に配列して、両端(11および12)を介して直列に接続したものである。単位素子を駆動するのに必要な電圧および電流は一組のD形およびE形からなる配列の組合せおよびその通気導伝度で

決まり(組成池)である。前記容器(2)は5個のNiOOH・H<sub>2</sub>電池群の中間に配置され、そこから各NiOOH・H<sub>2</sub>電池へ水素輸送用のパイプ(3)が形成されている。容器(1)の上端および下端を兼ねた容器の周囲をベルチエ素子(4)でつつむ。NiOOH・H<sub>2</sub>電池(B1～B5)とベルチエ素子(4)の出力端子は直列につなぐ。上をわらNiOOH・H<sub>2</sub>電池(B3)の負極の出力端子と充電池(B1)の正極の出力端子(6)をベルチエ素子の入力端子(7)および(8)にそれぞれ接続する。組成池(1)の出力端子はNiOOH・H<sub>2</sub>電池(B1)が正極端子とNiOOH・H<sub>2</sub>電池(B10)が負極端子である。

NiOOH・H<sub>2</sub>電池のサイズは、外径5mm高さ8cmで、内筒ボンベ状の容器である。そして電池容器の材料は厚さ1mmのステンレス板であり、並端端子はハーメテックシール構造により形成した。電池の正極はニッケル酸化物板に活性物質を施したもの、水素極(負極)はニッケル酸化物板の表面に白金とポリテトラフルオロエチレンを付与したものである。これらをセパレータを介して記述し、

(18)

次まるので、その数は設計にあわせて適当に与ぶ。ここでは単位素子は、D形の形の配列の組合せは2個のものを使用した。この単位素子を3つ並列に接続して使用した。このときトータルの入力抵抗は50mΩである。銅板(4)に接して容器(2)が入るので、銅板(4)での冷却、加熱が容器(2)へ伝わるようになっている。今電流が端子(7)から流入するとき(電池の充電に対応)、銅板(4)が冷却される。逆に電流が(7)から流出するとき(電池の放電に対応)、銅板(4)が加熱される。このようにしてそれぞれ充電・放電時の反応(1)がスムーズに進行するようになる。またE形のBi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>としてはBiを過剰にしたものD形としてはヨウ素(I)を添加したBi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>のものを使用した。

以上のような構造を有する組成池を常温で高率の充放電を行なった結果を示す。比較のために、本実験例と同一構成ではあるが水素吸収金属収納容器にベルチエ素子をつけないものについても同一の試験を行なった。第4回は4C(20A)放電の結果で、△が本実験例、□が比較例である。横軸

(9)

の時間は a の放電時間と 100%としたものである。また第 5 回は同一構造下での電池内圧の変化を示す。記号は第 4 回と同じである。4°C という低温放電では第 4 回に示されるように、b では放電時間が a の 40% 以下となる。これは第 5 回でわかるように水素の水素吸脱金属性からの放出があることにより、電池内の水素圧が低下したためである。これに対し、c では、ペルチェ素子分の電圧低下はあるものの放電時間は十分とれる(第 4 回)。これはペルチェ素子によって水素吸脱金属性が加熱され、十分の水素が放出されたことにより、電池内の水素圧が十分にあるからである(第 5 回)。本結果と同一構造で、電池数を 1 個ふやしたもの的情報を第 4 回、第 5 回に a' で示した。介在する水素量が増加したため第 5 回では a' は a よりやや低い値を示すが、第 4 回 a' に示されるように時間的には a と変わらずに、かつ電圧はそれより高く 6 V を示している。なお電流値が小さい場合には熱素子の電圧降下も小さいので、必ずしも電池数を増加させる必要はない。

ก บ

第4図乃至第6図は本格明に係る金属性化物・水素化物の構成体の特性例を示す曲線図。

B<sub>1</sub>・B<sub>2</sub>・B<sub>3</sub>・B<sub>4</sub>・B<sub>5</sub> … 金属性化物・水銀試薬  
2 … 水銀吸着量収納用の容器  
3 … バイブルайн  
4 … ハニチエ粒子

代理人 井隈士 刚 近 慎 佑  
(ほか1名)

139

—390—

第 6 図は  $4^{\circ}\text{C}$  ( $20\text{A}$ ) での充電時の他の内因変化である。ひいては、IE 力が最終的 IC  $20.59/\text{cm}^2$  を満すのに対しても、では  $7.49/\text{cm}^2$  が得られた。

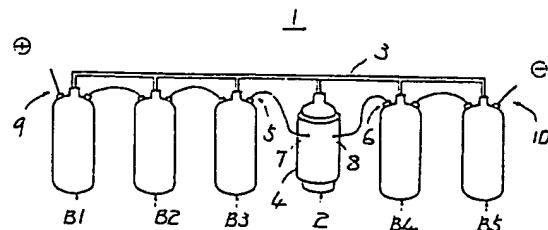
以上示したとおりに本発明は高水素充放電時の電池特性を改善する。なお水素吸収合金として純LaNi<sub>5</sub>に限らず常温で平衡水素圧が10kg/cm<sup>3</sup>以下のものをならば使用できる。また、此後の容積が大きくなると、必要とする水素の介在量が増加し、したがってコントロールしようとする水素吸収合金の放出熱・吸収熱も多量になるので、ベルチエ居子の数（したがって仕事率＝ワット数）の大きさのものを使用する必要があり、この場合純は、熱量計算を行なって、電池放熱居子数を適切に決定する必要がある。したがって本発明例は比較的小さな電池を組成化するのに有効である。

#### 4. 図面の簡単な説明

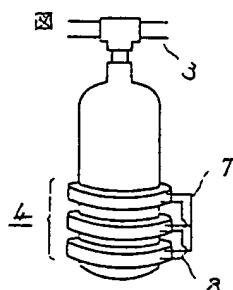
第1図は本発明に係る金属性化物・水溶性他の導成体の概略図、第2図はペルチエ粒子を上び水溶性金属収納用の容器の配置を示す概略図、第3図は本発明に用ひるペルチエ粒子の導波断面図

13

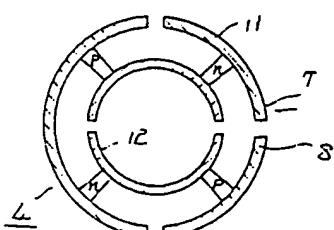
38 1 四

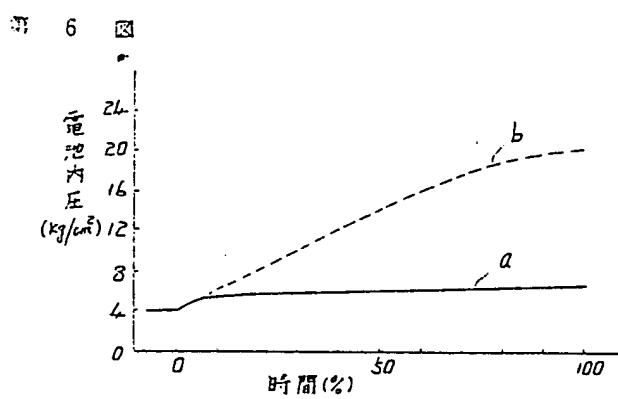
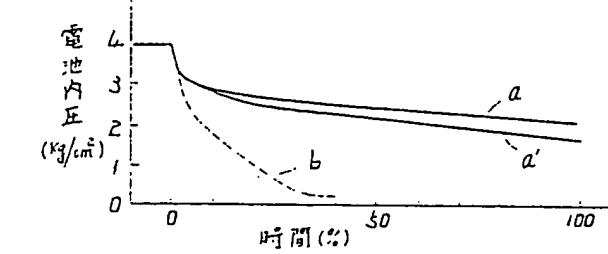
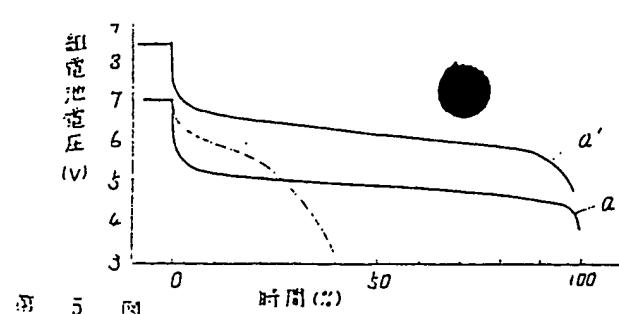


四二九



第三圖





**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image  
problems checked, please do not report these problems to  
the IFW Image Problem Mailbox.**